

English translation of the abstract of JPA 2003-289060

PROBLEM TO BE SOLVED

To provide a cleaning solution and a method for cleaning a surface of a semiconductor device substrate by which fine particles and organic contaminants adhered to the surface of the substrate are eliminated without the surface corrosion.

SOLUTION

The cleaning solution for the semiconductor device substrate contains at least the following three components and the method uses the cleaning solution.

Component (A) : an ethylene oxide type surface active agent which comprises a hydrocarbon group optionally having a substituent excluding a phenyl group and a polyoxyethylene group, in which the ratio (m/n) of the carbon number (m) of the hydrocarbon group and the oxyethylene number of the polyoxyethylene group (n) is 1 to 1.5; the carbon number (m) is 9 or more; and the oxyethylene number (n) is 7 or more;

Component (B) : water; and

Component (C) : an alkali or an organic acid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-289060

(P2003-289060A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

| (51) Int.Cl. <sup>1</sup> | 識別記号  | F I            | テームコード (参考)       |
|---------------------------|-------|----------------|-------------------|
| H 0 1 L 21/304            | 6 4 7 | H 0 1 L 21/304 | 6 4 7 A 4 H 0 0 3 |
|                           | 6 4 2 |                | 6 4 2 A           |
|                           | 6 4 3 |                | 6 4 3 A           |
|                           | 6 4 4 |                | 6 4 4 A           |
| C 1 1 D 1/72              |       | C 1 1 D 1/72   |                   |

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

|              |                            |          |  |
|--------------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2003-16206 (P2003-16206) | (71) 出願人 | 000005968<br>三菱化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| (22) 出願日     | 平成15年1月24日 (2003. 1. 24)   | (72) 発明者 | 池本 慎<br>福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号<br>三菱化学株式会社内   |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2002-18547 (P2002-18547) | (72) 発明者 | 河瀬 康弘<br>福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号<br>三菱化学株式会社内  |
| (32) 優先日     | 平成14年1月28日 (2002. 1. 28)   | (74) 代理人 | 100097928<br>弁理士 岡田 数彦                     |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                   |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体デバイス用基板の洗浄液および洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】半導体デバイス用基板に於いて、基板表面を腐食することなく、基板表面に付着した微粒子や有機汚染を洗浄により除去し、基板表面を高度に清浄化する基板表面の洗浄液および洗浄方法を提供する。

【解決手段】少なくとも、以下の成分 (A)、(B) 及び (C) を含有することを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄液および当該洗浄液を使用した洗浄方法。

成分 (A) : 置換基 (フェニル基を除く) を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数 (m) とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数 (n) の比率 (m/n) が1~1.5であり、炭素数 (m) が9以上、オキシエチレン基数 (n) が7以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤。

成分 (B) : 水

成分 (C) : アルカリ又は有機酸

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、以下の成分(A)、(B)及び(C)を含有することを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄液。

成分(A):置換基(フェニル基を除く)を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数(m)とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数(n)の比率(m/n)が1~1.5であり、炭素数(m)が9以上、オキシエチレン基数(n)が7以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤。

成分(B):水

成分(C):アルカリ又は有機酸

【請求項2】 成分(A)における炭素数(m)が9~16である請求項1に記載の洗浄液。

【請求項3】 成分(C)としてアルカリを含有し、pHが9以上である請求項1又は2に記載の洗浄液。

【請求項4】 成分(C)が以下の一般式(I)で表されるアルカリ化合物である請求項3に記載の洗浄液。

【化1】  $(R^1)_4N^+OH^-$  (I)  
(但し、 $R^1$ は水素原子、又は水酸基、アルコキシ基、ハロゲンにて置換されていてもよいアルキル基を示し、 $R^1$ は全て同一でも異なってもよい。)

【請求項5】 成分(C)が水酸化アンモニウム若しくは炭素数1~4のアルキル基および/またはヒドロキシアルキル基を有する水酸化第4級アンモニウムである請求項4に記載の洗浄液。

【請求項6】 成分(C)として有機酸を含有し、pHが1~5である請求項1又は2に記載の洗浄液。

【請求項7】 成分(C)が有機カルボン酸および/または有機スルホン酸である請求項6に記載の洗浄液。

【請求項8】 有機カルボン酸が、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸から成る群より選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の洗浄液。

【請求項9】 有機スルホン酸が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、n-プロパンスルホン酸、i-プロパンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸から成る群より選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の洗浄液。

【請求項10】 成分(A)の含有量が0.0001~1重量%である請求項1~9の何れかに記載の洗浄液。

【請求項11】 成分(A)がポリオキシエチレンアルキルエーテル類である請求項1~10の何れかに記載の洗浄液。

【請求項12】 更に錯化剤を含有する請求項1~11の何れかに記載の洗浄液。

【請求項13】 実質的に過酸化水素を含有しない請求項1~12の何れかに記載の洗浄液。

【請求項14】 請求項1~13の何れかに記載の洗浄液

2

を使用することを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄方法。

【請求項15】 周波数0.5メガヘルツ以上の超音波を照射しながら基板を洗浄する請求項14に記載の洗浄方法。

【請求項16】 化学的機械研磨した後の半導体デバイス用基板をブラシ洗浄する請求項14又は15に記載の洗浄方法。

【請求項17】 洗浄液を40~70℃の温度に加熱して使用する請求項14~16の何れかに記載の洗浄方法。

【請求項18】 洗浄液で洗浄した後、更に温度300℃以上の加熱処理か又はオゾン水処理を行う請求項14に記載の洗浄方法。

【請求項19】 表面に水の接触角が60°以上の絶縁膜を有する半導体デバイス用基板に適用する請求項14に記載の洗浄方法。

【請求項20】 表面にシリコン、遷移金属または遷移金属化合物を有する半導体デバイス用基板に適用する請求項14に記載の洗浄方法。

【請求項21】 以下の条件(a)、(b)及び(c)を満たすことを特徴とする、少なくとも半導体素子電極または金属配線を表面に有する、半導体デバイス用基板洗浄液。

(a) 実質的に半導体素子電極および金属配線を腐食しない。

(b) 汚染金属量が1000~5000( $\times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>)である基板を洗浄した場合に於いて、洗浄後の汚染金属量が10( $\times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>)以下である。

(c) 粒径0.1μm以上のパーティクルを8000~100000(個/0.03m<sup>2</sup>)有する半径rの略円形状基板表面をt(分)間洗浄した場合に於いて、洗浄後、基板と中心を同じくする基板表面上の円周内でのパーティクル個数が、t=0.5~1の際、円周半径0.6rの円周内で200/t個以下、または、円周半径0.9rの円周内では800/t個以下である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体デバイス用基板の洗浄液および洗浄方法に関し、金属汚染やパーティクル汚染が問題となる半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの基板表面の洗浄に使用される洗浄液に関する。詳しくは、本発明は、高洗浄な基板表面が要求される、半導体素子やディスプレイデバイス用などの半導体デバイス用基板を製造する工程における、半導体デバイス用基板表面を洗浄するための洗浄液および洗浄方法に関する。

【0002】 本発明の洗浄液および洗浄方法は、特に、シリコン等の半導体材料、窒化シリコン、酸化シリコン、ガラス、低誘電率(Low-k)材料などの絶縁材

(3)

3

料、遷移金属または遷移金属化合物などを表面の一部または全面に有する半導体デバイス用基板に於いて、基板表面に付着したシリカ粒子、アルミナ粒子、有機物粒子の様な微小粒子（パーティクル）、レジスト残渣などの有機汚染、金属汚染を除去し、併せて再付着を抑制し、基板表面の荒れや腐食を引き起こすことなく高度に清浄化することが出来る。

【0003】

【従来の技術】 TFT液晶などのフラットパネルディスプレイ、マイクロプロセッサ、メモリー、CCD等の半導体デバイスの製造工程では、シリコン、酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）、ガラス等の基板表面にサブミクロン乃至クォータミクロンの寸法でパターン形成や薄膜形成を行っている。従って、これらの製造の各工程に於いては、当該基板表面の僅かな汚染も除去し、基板表面を高度に清浄化することが極めて重要な課題となっている。汚染の中でも、特に、微小な汚染であるパーティクル汚染および金属汚染は、その全てを除去することが困難である。しかし、斯かる汚染によって半導体デバイスの電気的特性や歩留まりが低下するため、この様な汚染を次工程に持ち込む前に極力除去する必要がある。そして、この様な汚染の除去には、洗浄液による基板表面の洗浄が一般的に行われている。

【0004】 近年、半導体デバイスの製造に於いては一層のスループット向上、生産効率化が要求されている。そして、益々微細化・高集積化傾向にある半導体デバイス製造用の基板については、基板表面のパーティクル汚染および金属汚染の除去性のみならず除去後の再付着防止性に優れ、且つ、迅速に基板表面を高度に清浄化し得る洗浄液および洗浄方法が望まれている。

【0005】 一般に、パーティクル汚染の除去に使用する洗浄液としては、アルカリ性水溶液が有効であることが知られている。半導体デバイス用基板表面の洗浄には、アンモニア水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液などのアルカリ性水溶液が使用されている。また、アンモニア、過酸化水素、水を含む洗浄液（「SC-1洗浄液」又は「APM洗浄液」という。）による洗浄（「SC-1洗浄」又は「APM洗浄」という。）も広く使用されている（例えば非特許文献1参照）。

【0006】 そして、最近では、この様なアルカリ性洗浄液の性能を改善すべく、具体的には半導体デバイス用基板表面のエッチングを抑制し、また、表面荒れを抑制し且つ基板表面の濡れ性も向上させ、そして、パーティクル汚染の除去性を向上させること等を目的として、アルカリ性洗浄液に様々な界面活性剤を添加することが種々提案されている。

【0007】 例えば、洗浄液による基板表面の荒れを抑制するため、アルカリ性の過酸化水素水溶液に界面活性剤を添加し、基板表面に対する洗浄液の接触角を10度

4

以下にすることが提案されている（例えば特許文献1参照）。また、基板表面への洗浄液の濡れ性を向上させるため、エチレンオキシドの付加モル数が3～10であるエチレンオキシド付加型非イオン系界面活性剤を添加した過酸化水素含有アルカリ性洗浄液が提案されている（例えば特許文献2参照）。

【0008】 また、代表的な半導体デバイス基板であるシリコン基板の表面のエッチングを抑制するため、アルカリ性洗浄液に様々な界面活性剤を添加することが提案されている（例えば特許文献3参照）。特に、有機物汚染の除去性能を向上させるために、特定の界面活性剤を含有する半導体デバイス用基板の洗浄に使用する洗浄液が提案されている（例えば特許文献4参照）。汚染除去性向上のため、過酸化水素含有アルカリ性洗浄液にアルキルベンゼンスルホン酸を添加することも提案されている（例えば特許文献5参照）。また、パーティクル除去性向上のため、フルオロアルキルスルホンアミド化合物よりなるフッ素系界面活性剤をAPM洗浄液に添加することも提案されている（例えば特許文献6参照）。

【0009】 また、半導体デバイス用基板の洗浄に於いては、上記のアルカリ性洗浄液以外に、酸性洗浄液も有用である。一般的に、酸性洗浄液は基板表面の金属汚染除去には有効だが、パーティクル汚染の除去には不向きであることから、パーティクル汚染の除去性向上などを目的として、酸性洗浄液にも様々な界面活性剤を添加することが提案されている。例えば、特定の界面活性剤とフッ化水素酸を使用してシリコンウエーハを洗浄することが提案されている（例えば特許文献7参照）。

【0010】 また、シリコンウエーハの洗浄に使用するフッ酸水溶液に、界面活性剤およびオゾンを添加することが提案されている（例えば特許文献8参照）。金属配線を表面に有する基板に吸着した金属不純物およびパーティクル汚染の除去のため、分散剤および／または界面活性剤に有機酸化合物を添加することも提案されている（例えば特許文献9参照）。

【0011】 また、近年、半導体デバイスの微細化・高積層化に伴い、半導体デバイスにおける微小な半導体素子間を繋ぐ、配線（以下、単に「配線」という。）や、半導体素子における電極（以下、単に「電極」という。）に使用する金属材料として、新たに銅（Cu）やタングステン（W）等の新金属材料が導入されつつある。具体的には、例えば、配線材料としては、従来から使用されたきたアルミニウム（Al）より抵抗値が低いCuが採用されつつある。

【0012】 また、他の新規な材料として、積層構造を有する半導体素子間の層間絶縁膜が挙げられる。この層間絶縁膜としては、従来から使用されている $\text{SiO}_2$ 膜よりも、誘電率の低い、有機ポリマー材料や無機ポリマー材料からなる膜を使用した低誘電率膜が採用されつつある。この層間絶縁膜は、半導体デバイスの製造工程

(4)

5

中、金属配線がその表面に形成された後に行う基板の洗浄工程（以下、「後工程」ということがある。）の際、配線と共に基板上に露出している。

【0013】また、電極には、抵抗値が低く微細加工に有利な電極材料として、タングステンが導入されつつある。電極は、通常、金属配線形成前の基板の洗浄工程（以下、「前工程」ということがある。）の際、基板表面上に露出している。従来、前工程に於いて洗浄する基板表面は全てSi化合物で構成されていたので、僅かな汚染でも半導体デバイスに影響が出るために、基板表面を高度に清浄化する必要があった。そのため、RCA洗浄による強力な洗浄が必須であった。

【0014】近年は、上述した様な新材料が表面に露出している様な基板をも、高度に洗浄すべく、先述した様々な提案の適応が試みられている。

【0015】

【非特許文献1】W.Kern and D.A.Puotinen: RCA Review, p.187, June (1970)

【特許文献1】特開平5-335294号公報

【特許文献2】特許第3169024号公報

【特許文献3】特開2001-40389号公報

【特許文献4】特開平11-121418号公報

【特許文献5】特開平7-245281号公報

【特許文献6】特開平5-251416号公報

【特許文献7】特開平7-216392号公報

【特許文献8】特開平8-69990号公報

【特許文献9】特開2001-7071号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】Al配線を使用した従来の後工程では、Al配線が強酸や強アルカリに弱いことや、前工程に比べて金属汚染の影響が低いことから、超純水や有機溶媒による簡単な洗浄のみが行われていた。しかし、Alに代わりCuを使用すると、以下の様な二つの問題が新たに生じた。

【0017】第一に、CuはSiにとって最も嫌われる汚染物質の一つであり、半導体素子表面の酸化膜（SiO<sub>2</sub>膜）中におけるCuの拡散速度が速く、その悪影響度はAlを遙かに上回ることが問題となっていた。

【0018】第二に、Alと異なりCuはドライエッチングが出来ない点が問題である。Cuによる配線を形成するには、予め（Cu配線を形成するための）溝を掘った絶縁膜にCuめっきを施して配線を形成し、次いで、不要部分をCMP（Chemical Mechanical Polishing）等の方法によって削り取る方法、所謂ダマシン法による配線形成をせざるを得ない。

【0019】上記のダマシン法による配線形成では大量のCuと、CMPに使用したスラリー中の研磨粒子（酸化アルミニウム粒子などに代表されるパーティクル）が、Cu配線や低誘電率膜表面を汚染してしまうことが

6

問題となる。この様な基板表面の汚染は、もはや超純水や有機溶媒による簡単な洗浄では除去できず、深刻な問題となっていた。

【0020】上記の様な汚染に対して、強酸や強アルカリによる従来のRCA洗浄を行うと、CuやW等の新金属材料は過酸化水素に対して溶解してしまうという問題が新たに生じていた。そして、更に、低誘電率膜表面は疎水性なので洗浄液の濡れ性が悪く、洗浄液をはじいてしまい、特に、パーティクル汚染の除去を十分に除去し

10 難しいという問題がある。  
【0021】従って、上記の様な新材料を表面に有する基板の洗浄工程では、今後、過酸化水素水を含有する、RCA洗浄液を使用した洗浄が不可能となる等、深刻な問題が生じており、過酸化水素などの薬液に弱い新金属材料を表面に有する基板を洗浄するに当たり、新たな洗浄液の開発が強く望まれている。

【0022】これに対し、前述した様に、界面活性剤を含有する洗浄液の開発がなされてきた。しかし、金属汚染除去やパーティクル汚染除去と共に、再付着防止が充分になされ、且つ、下記（1）～（3）に記載の課題を満足する洗浄液は、これ迄になく、基板の表面洗浄に於ける課題となっていた。

【0023】（1）室温あるいは加温時に、界面活性剤が洗浄液中に油滴となって析出・白濁することなく、洗浄性能の低下や、基板表面への油滴の残留などを引き起こさないこと。

（2）発泡性が小さく、洗浄装置の動作に悪影響を与えないこと。

（3）界面活性剤が自然環境に悪影響を与えない物質であり、洗浄廃液が適切に処理できること。

【0024】例えば、アニオン系界面活性剤は、一般的に曇点が無いので、高い洗浄効果を期待して洗浄液の温度を高く（例えば80℃以上）して使用することが可能である。しかし、高発泡性であるので洗浄装置での操作性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0025】また、非イオン系界面活性剤は、洗浄性能が高く、低発泡性ではあるが、曇点は一般的に低い。従って、高い洗浄効果を期待し、洗浄液の温度を高くして洗浄を行うと、この界面活性剤が洗浄液中に油滴状として現れ、基板上に残留するという問題がある。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した課題につき、界面活性剤を使用する半導体デバイス用基板洗浄液について鋭意検討した。特に、洗浄液に使用する界面活性剤、とりわけ非イオン系界面活性剤であるエチレンオキサイド型界面活性剤に着目した。

【0027】エチレンオキサイド型界面活性剤は、炭化水素基とポリオキシエチレン基を同一分子構造内に有するものである。本発明者らは、この様な構造のエチレンオキサイド型界面活性剤に於いて、炭化水素基に含まれ

50

(5)

7

る炭素数 (m) とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基の数 (n) との比率 (m/n) が 1~1.5、炭素数 (m) が 9 以上、ポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数 (n) が 7 以上の条件を満たす特定範囲内の界面活性剤に着目した。

【0028】この特定範囲内のエチレンオキサイド型界面活性剤の多くは、室温、大気圧の条件下に於いて、固体であり且つ水への溶解度が低い。故に、このようなエチレンオキサイド型界面活性剤は、工業的生産工程に於いて取り扱い性が低く、使用が避けられていた。しかし、この様な、特定範囲内のエチレンオキサイド型界面活性剤を加熱溶解させ、水に溶解させて調製した、アルカリ又は有機酸を含有する半導体デバイス用基板洗浄液は、意外にも、実質的に過酸化水素を含有せずとも、良好な洗浄性能を示した。とりわけ、一般的な汚染洗浄効果からは予測できない、微小粒子汚染に対する洗浄性 (粒径 0.1 μm オーダーのパーティクル除去性) に優れていた。しかも、上記の半導体デバイス用基板洗浄液は、疎水性のために水性洗浄液をはじき易く、パーティクル除去性が低い低誘電率膜表面へも、充分な濡れ性を示し、優れた洗浄効果を奏した。本発明者らは、これらのことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0029】すなわち、本発明の要旨は、少なくとも、以下の成分 (A)、(B) 及び (C) を含有することを特徴とする半導体デバイス用基板の洗浄液および当該洗浄液を使用する洗浄方法に存する。

【0030】成分 (A) : 置換基 (フェニル基を除く) を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数 (m) とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数 (n) の比率 (m/n) が 1~1.5 であり、炭素数 (m) が 9 以上、オキシエチレン基数 (n) が 7 以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤。

成分 (B) : 水

成分 (C) : アルカリ又は有機酸

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の洗浄液は、少なくとも、成分 (A) として特定の界面活性剤、成分 (B) として水、成分 (C) としてアルカリ又は有機酸を含有する。

【0032】本発明に於いて、成分 (A) として使用する界面活性剤は、置換基 (フェニル基を除く) を有していてもよい炭化水素基とポリオキシエチレン基とを有し、炭化水素基中の炭素数 (m) とポリオキシエチレン基中のオキシエチレン基数 (n) の比率 (m/n) が 1~1.5 であり、炭素数 (m) が 9 以上、オキシエチレン基数 (n) が 7 以上であるエチレンオキサイド型界面活性剤である。

【0033】上記の比率 (m/n) が 1 未満の場合は、液中におけるパーティクル除去能力やシリコンの腐食抑

8

制が不十分となる。また、オキシエチレン鎖長増による水への溶解性の低下、廃液処理の負荷も増加する。一方、1.5 を超える場合は、アルカリ液中で洗浄時に O/W 型のエマルジョンを形成し、界面活性剤が細かい油滴となって析出して白濁してしまい、洗浄性能の低下や油滴の残留などの問題を引き起こす。比率 (m/n) は、好ましくは 1~1.4 である。

【0034】上記の炭素数 (m) が 9 未満の場合は、

(m/n) 比が前記最適範囲内であってもパーティクル除去性が低下する。また、(m) が大きすぎる場合は、水への溶解性の低下や廃液処理の負荷も増加するので好ましくない。従って、炭素数 (m) は、好ましくは 9~16、更に好ましくは 10~14 である。ただし、成分 (A) を構成する炭化水素基が、置換基として炭化水素基を有する際には、主鎖となる炭化水素基と、置換基である炭化水素基における炭素数の合計数を m とする。

【0035】また、上記の (n) が 7 未満の場合は、

(m/n) 比が前記最適範囲内であってもパーティクル除去性が低下する。(n) が大きすぎる場合は、廃液処理の負荷が大きくなり、また、界面活性剤が洗浄液中で分解し易くなる。従って、(n) は、好ましくは 7~16、更に好ましくは 7~14 である。

【0036】本発明で規定する上記のエチレンオキサイド型界面活性剤を使用することにより、洗浄液の濡れ性とパーティクルの除去性の両方が良くなる。上記のエチレンオキサイド型界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などが挙げられる。特に、パーティクル汚染の除去性や再付着防止能などの観点から、下記一般式 (II) で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。

【0037】

【化2】 $R^2O-(CH_2CH_2O)_nH$  (II)

(但し、 $R^2$  は、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、ハロゲンにて置換されていてもよいアルキル基を示し、アルキル基に含まれる炭素数 (m) は 9 以上であり、(n) は 7 以上の数を表す。)

【0038】上記のポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例としては、ポリオキシエチレン (n=8) ノニルエーテル、ポリオキシエチレン (n=9) デシルエーテル、ポリオキシエチレン (n=11) ウンデシルエーテル、ポリオキシエチレン (n=10) ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン (n=11) ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン (n=10) トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン (n=12) トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン (n=11) テトラデシルエーテル、ポリオキシエチレン (n=13) テトラデシルエーテル、ポリオキシエチレン (n=12) ペンタデシルエーテル、ポリオキシエチレン (n=14) ペンタデシ

(6)

9

ルエーテル、ポリオキシエチレン ( $n=12$ ) セチルエーテル、ポリオキシエチレン ( $n=15$ ) セチルエーテル、ポリオキシエチレン ( $n=18$ ) オレイルエーテル等が挙げられる。なお、上記の  $n$  における数値は前記の一般式 (II) における  $n$  を表す。

【0039】本発明に於いては、本発明の範囲内であれば (m) 及び (n) の異なる複数のエチレンオキサイド型界面活性剤を任意の割合で併用してもよい。更に複数種の界面活性剤を併用する際、全界面活性剤の (m/n) の平均値が  $1 \sim 1.5$ 、(m) の平均値が9以上、(n) の平均値が7以上の条件を満たせば、各々個別の界面活性剤に於いて (m/n) が  $1.0$  未満または  $1.5$  を超えていても、また、(m) が9未満、(n) が7未満であってもよい。

【0040】洗浄液中における成分 (A) の含有量は、通常  $0.0001 \sim 1$  重量%、好ましくは  $0.0003 \sim 0.5$  重量%、更に好ましくは  $0.001 \sim 0.1$  重量%、特に好ましくは  $0.001 \sim 0.05$  重量%である。成分 (A) の濃度が低すぎる場合は、パーティクル汚染除去性能が十分でなく、一方、成分 (A) の濃度が高すぎる場合は、パーティクル汚染の除去性能に変化がなく、泡立ちが顕著となり洗浄工程に不向きとなった

り、また、廃液を生分解処理する場合の負荷が増大する場合がある。

【0041】成分 (A) は、通常販売されている形態に於いて  $1 \sim$  数千 ppm 程度の Na、K、Fe 等の金属不純物が含有している場合がある。斯かる場合は、成分 (A) が金属汚染源となる。そのため、成分 (A) として使用する界面活性剤は、精製して使用するのが好ましい。そして、金属不純物各々の含有量は、通常  $10$  ppm 以下、好ましくは  $1$  ppm 以下、更に好ましくは  $0.1$  ppm 以下とされる。精製方法としては、例えば、界面活性剤を水で溶解した後、イオン交換樹脂に通液し、樹脂に金属不純物を捕捉させる方法が好適である。

【0042】上記の様に精製された成分 (A) を使用することで、金属不純物含有量が極めて低減された洗浄液を得ることが出来る。本発明の洗浄液としては、洗浄液中の金属不純物のうち、少なくとも、Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cu、Pb、Zn の各々の含有量が、 $20$  ppb 以下、中でも  $5$  ppb 以下、特に  $0.1$  ppb 以下であることが好ましい。

【0043】なお、本発明に於いては、本発明の効果を損ねない範囲で成分 (A) 以外の界面活性剤を使用してもよい。成分 (A) 以外の界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤の何れでもよい。中でも、アニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を使用することが好ましく、具体的には、例えば、アニオン系界面活性剤としては、炭素数  $8 \sim 12$  のアルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、炭素数  $8 \sim 12$  のアルキルメチルタウリ

10

ン酸 およびその塩、炭素数  $8 \sim 12$  のアルキル硫酸エステル及びその塩などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンのみからなる界面活性剤などが挙げられる。

【0044】本発明に於いては、成分 (B) として水を使用する。高洗浄な基板表面を得たい場合は、通常、脱イオン水、好ましくは超純水が使用される。また、水の電気分解によって得られる電解イオン水、水に水素ガスを溶存させた水素水などを使用することも出来る。

【0045】本発明に於いては、成分 (C) としてアルカリ又は有機酸を使用する。すなわち、本発明の洗浄液はアルカリ性洗浄液または酸性洗浄液とされる。

【0046】本発明で使用されるアルカリの種類は、特に限定されないが、代表的なアルカリとしては、水酸化アンモニウム (アンモニア水溶液) と有機アルカリが挙げられる。有機アルカリとしては、水酸化第4級アンモニウム、アミン、アミノアルコール等のアミン類が挙げられる。水酸化第4級アンモニウムとしては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲンにて置換されていてもよい炭素数  $1 \sim 4$  のアルキル基または炭素数  $1 \sim 4$  のヒドロキシアルキル基を有するものが好ましく、これらの置換基は全て同一でも異なってもよい。

【0047】上記の様なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数  $1 \sim 4$  の低級アルキル基が挙げられ、ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの炭素数  $1 \sim 4$  の低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。

【0048】上記の置換基を有する水酸化第4級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称: コリン)、トリエチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。一方、アミン類としては、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、トリメタノールアミン等が挙げられる。

【0049】上述のアルカリの中では、洗浄効果、金属残留が少ないこと、経済性、洗浄液の安定性などの理由から、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称: コリン) が好ましい。これらのアルカリは、単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で使用してもよい。

【0050】洗浄液中のアルカリの濃度は、適宜選択すればよいが、洗浄液の pH が9以上のアルカリ性となる濃度であることが好ましい。アルカリ濃度が低すぎて pH が高くない場合は、本発明の目的である汚染除去効果が得られない場合がある。一方、pH が高すぎる場合は、pH を高めたことによる効果が得られずに経済的に



(7)

11

不利であるばかりか、基板表面がエッチングにより損傷する危険性が増すので好ましくない。従って、アルカリ性洗浄液のpHは、好ましくは9～13、更に好ましくは10～12.5、特に好ましくは10.5～12である。

【0051】本発明で使用される有機酸の種類は、特に限定されないが、有機カルボン酸または有機スルホン酸が好ましい。有機カルボン酸の代表的なものとしては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、エチルメチル酢酸、トリメチル酢酸、蔞酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などが挙げられる。これらの中では、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸の群から選択される1種または2種以上が好ましく、酢酸、蔞酸、クエン酸の群から選択される1種または2種以上が更に好ましい。酢酸は、半導体基板のエッチャント材料などに使用されており、蒸留操作により高純度で金属不純物の少ない物が安価で入手が可能であり、水分蒸発による粉体の発生も起こらない点で最も好ましい。

【0052】有機スルホン酸の代表的なものとしては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、n-プロパンスルホン酸、i-プロパンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、フェニルスルホン酸などが挙げられる。これらの中では、メタンスルホン酸および/またはエタンスルホン酸が好ましく、メタンスルホン酸が特に好ましい。上記の有機酸は、単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で使用してもよい。

【0053】洗浄液中の有機酸の濃度は、適宜選択すればよいが、酸性洗浄液のpHが1～5となる濃度であることが好ましい。有機酸の濃度が低すぎてpHが充分低い場合は、本発明の目的である汚染の除去や付着防止効果が得られない場合がある。一方、濃度が高すぎる場合は、pHを低下させたことによる効果が得られずに経済的に不利で有るばかりか、基板表面の腐食の原因にもなり得るので好ましくない。酸性洗浄液のpHは好ましくは2～3である。

【0054】本発明の洗浄液に於いては、錯化剤を含有させると基板表面の金属汚染を更に低減した極めて高度に清浄化された表面が得られるので好ましい。錯化剤としては、従来公知の任意のものを使用できる。錯化剤の種類は、基板表面の汚染レベル、金属の種類、基板表面に要求される清浄度レベル、錯化剤コスト、化学的安定性などから総合的に判断して選択すればよく、例えば、以下の(1)～(4)にて示すものが挙げられる。

【0055】(1) ドナー原子である窒素とカルボキシル基および/またはホスホン酸基を有する化合物：例えば、グリシン等のアミノ酸類；イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸[CyDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、トリ

12

エチレントトラミン6酢酸[TTHA]等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)[EDTPO]、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)[NTPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)[PDTMP]等の含窒素ホスホン酸類などが挙げられる。

【0056】(2) 芳香族炭化水素環を有し且つ芳香族炭化水素環を構成する炭素原子に直接結合したOH基および/またはO<sup>-</sup>基を2つ以上有する化合物：例えば、カテコール、レゾルシノール、タイロン等のフェノール類、その誘導体などが挙げられる。

【0057】(3) 上記(1)及び(2)の構造を併せ持った化合物：

【0058】(3-1) エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]及びその誘導体：例えば、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸][EDDHMA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-クロルフェニル)酢酸][EDDHCA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル)酢酸][EDDHSA]等の芳香族含窒素カルボン酸類；エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ホスホン酸]、エチレンジアミン-N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ-5-ホスホフェニル)ホスホン酸]等の芳香族含窒素ホスホン酸類が挙げられる。

【0059】(3-2) N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸[HBED]及びその誘導体：例えば、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸[HBED]、N, N'-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸[HMBED]、N, N'-ビス(2-ヒドロキシ-5-クロルベンジル)エチレンジアミン-N, N'-2酢酸などが挙げられる。

【0060】(4) その他：例えば、エチレンジアミン、8-キノリノール、o-フェナントロリン等のアミン類；ギ酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸などのカルボン酸類；フッ化水素酸、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素、それらの塩；リン酸、縮合リン酸などのオキソ酸類、それらの塩などが挙げられる。

【0061】上記の錯化剤は、酸の形態のものを使用してもよいし、アンモニウム塩などの塩の形態のものを使用してもよい。

【0062】上述した錯化剤の中でも、洗浄効果、化学的安定性などの理由から、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス



(8)

13

(メチレンホスホン酸) [EDTPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) [PDTMP]等の含窒素ホスホン酸類；エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及びその誘導体；N, N' -ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N' -2酢酸 [HBED] が好ましい。

【0063】中でも洗浄効果の観点からエレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、エチレンジアミン-N, N' -ビス〔(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸] [EDDHMA]、ジエチレントリアミン5酢酸 [DTPA]、エチレンジアミン4酢酸 [EDTA]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) [PDTMP] が好ましい。上記の錯化剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を任意の割合で使用してもよい。

【0064】洗浄液中の錯化剤の濃度は、汚染金属不純物の種類と量、基板表面に要求される清浄度レベルによって任意に選択すればよいが、通常1~10000ppm、好ましくは5~1000ppm、更に好ましくは10~200ppmである。錯化剤の濃度が低すぎる場合は、錯化剤による汚染除去や付着防止効果が得られず、高すぎる場合は、濃度増加に見合う効果が得られずに経済的に不利であるばかりか、基板表面に錯化剤が付着し、表面処理後に残留する危険性が増す。

【0065】なお、錯化剤は、通常販売されている試薬に於いて1~数千ppm程度のFeAl、Zn等の金属不純物を含有しているので、本発明で使用する錯化剤が金属汚染源となる場合が考えられる。これらの金属は、初期には錯化剤と安定な錯体を形成して存在しているが、表面洗浄液として長時間使用しているうちに錯化剤が分解してくると、遊離し、基板表面に付着する。そのため、本発明で使用する錯化剤は、予め、精製して使用するのが好ましい。そして、含まれる金属不純物各々の含有量は、通常5ppm以下、好ましくは1ppm以下、更に好ましくは0.1ppm以下とされる。精製方法としては、例えば、酸性またはアルカリ性溶液に錯化剤を溶解した後、不溶性不純物をろ過分離して取り除き、再び中和して結晶を析出させ、当該結晶を液と分離する方法が好適である。

【0066】また、本発明の洗浄液は、その性能を損なわない範囲に於いて、その他の成分を任意の割合で含有していてもよい。他の成分としては、含硫黄有機化合物(2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプトイミダゾリン、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール等)、含窒素有機化合物(ベンゾトリアゾール、アルキルベンゾトリアゾール、テトラゾール、3-アミノトリアゾール、N(R)<sub>3</sub>(Rは炭素数1~4のアルキル基)、N(ROH)<sub>3</sub>(Rは炭素数1~4のアルキル基)、ウレア、チオウレア等)、水溶性ポリマー(ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等)、アル

14

キルアルコール系化合物(ROH(Rは炭素数1~4のアルキル基))等の防食剤、硫酸、塩酸などの酸、ヒドラジン等の還元剤、水素、アルゴン、窒素などの溶存ガス、フッ酸、フッ化アンモニウム、BHF等のドライエッチング後に強固に付着したポリマー等の除去効果が期待できるエッチング促進剤などが挙げられる。

【0067】そして、本発明の洗浄液に含有させる他の成分として過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤も挙げられる。半導体デバイス用基板の洗浄工程に於いて、酸化膜のないシリコン(ペアシリコン)基板表面を洗浄する際には、酸化剤の配合により、基板表面へのエッチングによる表面荒れを抑えることが出来るので好ましい。本発明のアルカリ性洗浄液に過酸化水素を含有させる場合には、洗浄液中の過酸化水素濃度は、通常0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%とされる。

【0068】ところで、洗浄する基板の表面には、過酸化水素と反応して溶解する金属材料からなる半導体デバイスの配線やデバイス素子電極が露出している場合がある。この様な金属材料としては、例えば、CuやWなどの遷移金属または遷移金属化合物が挙げられる。この際、洗浄に使用する洗浄液は、実質的に過酸化水素を含有しないことが好ましい。本発明の洗浄液は、従来のAPM洗浄液とは異なり、過酸化水素を実質的に含有しなくても、この様な金属材料に悪影響を及ぼすことなく、十分な洗浄性能を示す。

【0069】なお、本発明の洗浄液に於いて、「実質的に過酸化水素を含有しない」とは、洗浄する基板上の材料、例えばCuやW等の配線材料や電極材料、及び低誘電率膜に対し、過酸化水素による腐食や変質などの悪影響を生じさせないことを意味する。つまり、これらの材料が、半導体デバイスとした際に、配線や電極などとして十分に機能することを意味する。そのためには、本発明の洗浄液に過酸化水素が含まれない様にし、含有されたとしてもその含有量を少なく抑えるほど好ましい。その含有量は、例えば、10ppm以下、好ましくは1ppm、更に好ましくは10ppb以下とされる。

【0070】本発明の洗浄液は、金属汚染やパーティクル汚染が問題となる半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの基板表面の洗浄に使用される。特に高清浄な基板表面が要求される、半導体素子、ディスプレイデバイス用などの半導体デバイス用基板を製造する工程における、半導体デバイス用基板表面の洗浄に好適に使用される。これらの基板の表面には、配線、電極などが存在していてもよい。配線や電極の材料としては、Si、Ge、GaAs等の半導体材料；SiO<sub>2</sub>、窒化シリコン、ガラス、低誘電率材料、酸化アルミニウム、遷移金属酸化物(酸化チタン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム等)、(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>(BST)、ポリイミド、有機熱硬化性樹脂などの絶縁材料；W、Cu、Al等の金属

15

またはこれらの合金、シリサイド、窒化物などが挙げられる。低誘電率材料とは、比誘電率が3.5以下である材料の総称である。因に、 $\text{SiO}_2$ の比誘電率は3.8~3.9である。

【0071】特に、本発明の洗浄液は、表面に遷移金属または遷移金属化合物を有する半導体デバイス用基板の洗浄に好適に使用される。遷移金属としては、W、Cu、Ti、Cr、Co、Zr、Hf、Mo、Ru、Au、Pt、Ag等が挙げられ、遷移金属化合物としては、これらの遷移金属のチッ化物、酸化物、シリサイド等が挙げられる。これらの中では、W及び/又はCuが好ましい。

【0072】表面にタングステンを有する基板の洗浄を行う工程としては、タングステンをゲート電極材料として使用した場合の、ゲート電極とシリコン等を有する基板表面の洗浄が挙げられる。具体的には、半導体デバイスにタングステン膜を形成した後の洗浄工程、特に、タングステン膜をドライエッチングした後の洗浄工程、その後にシリコン露出部にイオン注入した後の洗浄工程が挙げられる。

【0073】本発明の洗浄液を使用すれば、超音波照射やブラシスクラブを行わなくても、パーティクルや金属の除去を行なうことが出来る。従って、本発明の洗浄液は、超音波洗浄やブラシスクラブを行うと壊れてしまう恐れが大きい、極微細な（例えば、ゲート電極の幅が $0.15\mu\text{m}$ 程度の）ゲート電極をタングステんで形成した場合の、ゲート電極および基板表面の洗浄に好適である。

【0074】表面にCuを有する基板の洗浄を行う工程としては、Cuを配線材料として使用した場合の、Cu配線と層間絶縁膜などを有する基板表面の洗浄が挙げられる。具体的には、半導体デバイスにCu膜を形成した後の洗浄工程、特にCu膜に対してCMP (Chemical Mechanical Polishing) を行った後の洗浄工程、配線上の層間絶縁膜にドライエッチングによりホールを開けた後の洗浄工程が挙げられる。

【0075】また、本発明の洗浄液は、表面に層間絶縁膜材料となる低誘電率材料を有する半導体デバイス用基板の洗浄にも好適に使用される。低誘電率材料としては、有機ポリマー材料、無機ポリマー（シロキサン系）材料、多孔質（ポーラス）材料と、大きく3つに分けられる。有機ポリマー材料としては、Polyimide、BCB (Benzocyclobutene)、Flare (Honeywell社)、SiLK (Dow Chemical)等が挙げられ、無機ポリマー材料としては、FSG (Fluorinated silicate glass)、BLACK DIAMOND (Applied Materials)、Aurora (日本ASM)等が挙げられる。

【0076】本発明の洗浄液は、上述の様に、基板表面に於ける電極や配線材料の有無に拘わらず、半導体デバイス用基板の表面洗浄に好適に使用される。その中でも、本発明の洗浄液は、基板表面に於ける水の接触角が

(9)

16

$60^\circ$ 以上の疎水性を示す半導体デバイス用基板の洗浄に好適に使用される。

【0077】本発明の洗浄液の調製方法は、従来公知の方法によればよい。洗浄液の構成成分（例えば、界面活性剤、水酸化アンモニウム、水、必要に応じて錯化剤など、他の成分）のうち、何れか2成分または3成分以上を予め配合し、その後に残りの成分を混合してもよいし、一度に全部を混合してもよい。

【0078】前述の様に、本発明の半導体デバイス用基板洗浄液は、今後の新材料、つまり過酸化水素などの薬液に対して耐性の低い金属材料が表面にある半導体デバイス用基板でも、これら新材料を実質的に腐食しないので、前工程および後工程の何れにも使用可能な、優れた洗浄効果を奏する洗浄液となる。

【0079】すなわち、本発明の他の要旨は、以下の条件(a)、(b)及び(c)を満たすことを特徴とする、少なくとも半導体素子電極または金属配線を表面に有する、半導体デバイス用基板洗浄液に存する。

【0080】(a) 実質的に半導体素子電極および金属配線を腐食しない。

(b) 汚染金属量が $1000 \sim 5000 (\times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2)$ である基板を洗浄した場合に於いて、洗浄後の汚染金属量が $10 (\times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2)$ 以下である。

(c) 粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上のパーティクルを $8000 \sim 100000$  (個/ $0.03\text{m}^2$ ) 有する半径rの略円形状基板表面をt (分) 間洗浄した場合に於いて、洗浄後、基板と中心を同じくする基板表面上の円周内のパーティクル個数が、 $t=0.5 \sim 1$ の際、円周半径 $0.6r$ の円周内で $200/t$ 個以下、または、円周半径 $0.9r$ の円周内では $800/t$ 個以下である。

【0081】なお、上記の(b)及び(c)の規定は、本発明の洗浄液の特性を規定したものであり、本発明の洗浄液が使用される洗浄条件を規定したものではない。また、本発明の洗浄液に於いて、「実質的に半導体素子電極及び金属配線を腐食しない」とは、洗浄する基板上の半導体素子電極や金属配線、具体的には、例えばWやCu等の電極材料や配線材料に対して、腐食や変質などの悪影響を生じさせず、これらの材料が、半導体デバイスとした際に、電極や配線などとして十分に機能することを意味する。

【0082】上記の本発明の洗浄液に於いて、条件(b)及び(c)を満たすということは、金属汚染、パーティクル汚染、何れの汚染をも充分に除去することが可能であることを示す。

【0083】条件(c)は、洗浄対象が略円板状基板の表面、つまり略円形状基板表面の際、短時間の洗浄であっても、基板表面の位置によらず、基板表面を高度に清浄化出来ることを意味する。つまり粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上のパーティクルを $8000 \sim 100000$  (個/ $0.0$

(10)

17

3m<sup>2</sup>) 有する半径rの略円形状基板表面を洗浄時間  
t: 0.5~1 [分] として洗浄した後、基板と中心を  
同じくする基板表面上の比較的内周部である円周半径  
0.6rの円周内では、残留するパーティクルを200  
/t個以下まで除去し、且つ、比較的外周部までも含む  
円周半径0.9rの円周内に於いても、パーティクル  
を800/t個以下とし、基板表面を高度に清浄化でき  
ることを意味する。

【0084】また、上述した、本発明の半導体デバイス  
用基板洗浄液における、「洗浄した場合に於いて」と  
は、後述する様な洗浄方法によって、半導体デバイス用  
基板を洗浄液によって洗浄した場合であることを示す。  
洗浄方法は、通常、半導体デバイス用基板の洗浄時に採  
用されうる方法であれば特に限定されない。中でも、洗  
浄液の基板への接触方法は、基板上に洗浄液を流しなが  
ら基板を高速回転させるスピン式とし、洗浄液の液温度  
は室温~90℃の範囲とすることが安定した結果が得ら  
れるので好ましい。

【0085】更に、洗浄の際、物理力による洗浄方法、  
例えば洗浄ブラシを使用したスクラブ洗浄などの機械的  
洗浄や、基板に周波数0.5メガヘルツ以上の超音波を  
照射する超音波洗浄、そしてこれらを併用する洗浄方法  
などを採用することにより、より安定した洗浄結果が得  
られるので好ましい。

【0086】本発明の洗浄方法は、洗浄液を基板に直接  
接触させる方法で行われる。洗浄液の基板への接触方法  
には、洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディ  
ップ式、ノズルから基板上に洗浄液を流しながら基板を  
高速回転させるスピン式、基板に液を噴霧して洗浄する  
スプレー式などが挙げられる。この様な洗浄を行うため  
の装置としては、カセットに収容された複数枚の基板を  
同時に洗浄するバッチ式洗浄装置、1枚の基板をホルダ  
ーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置などがある。

【0087】洗浄時間は、バッチ式洗浄装置の場合、通  
常30秒から30分、好ましくは1~15分、枚葉式洗  
浄装置の場合、通常1秒から15分、好ましくは5秒か  
ら5分である。洗浄時間が短すぎる場合は洗浄効果が十  
分でなく、長すぎる場合は、洗浄効果の向上は小さく、  
スループットの低下を招く。本発明の洗浄液は、上記の  
何れの方法にも適用できるが、短時間でより効率的な汚  
染除去が出来る点から、スピン式やスプレー式の洗浄に  
好ましく使用される。そしては、洗浄時間の短縮、洗浄  
液使用量の削減が問題となっている枚葉式洗浄装置に適  
用するならば、これらの問題が解消されるので好まし  
い。

【0088】洗浄液の温度は、通常は室温とされるが、  
洗浄効果を向上させる目的で、40~70℃程度に加温

18

することが好ましい。更に、表面にシリコンが露出して  
いる基板を洗浄する場合は、シリコン表面に有機物汚染  
が残留し易いため、基板を温度300℃以上の加熱処理  
工程に供して熱分解させるか、または、オゾン水処理に  
よって有機物を酸化分解処することが好ましい。

【0089】また、本発明の洗浄方法は、物理力による  
洗浄方法、例えば、洗浄ブラシを使用したスクラブ洗浄  
などの機械的洗浄や超音波洗浄と併用させることが好ま  
しい。特に、超音波照射またはブラシスクラブを併用す  
るならば、パーティクル汚染の除去性が更に向上し、洗  
浄時間の短縮にも繋がるので好ましい。特に、CMP後  
の洗浄で樹脂製ブラシを使用して洗浄するのが好まし  
い。

【0090】樹脂製ブラシの材質は、任意に選択し得る  
が、例えばPVA（ポリビニルアルコール）を使用する  
のが好ましい。また、基板に周波数0.5メガヘルツ以  
上の超音波を照射するならば、界面活性剤との相乗作用  
により、パーティクルの除去性が著しく向上するので好  
ましい。更に、本発明の洗浄方法の前および/または後  
に、水の電気分解によって得られる電解イオン水、また  
は、水に水素ガスを溶存させた水素水による洗浄を組み  
合わせてもよい。

【0091】

【実施例】次に、実施例により、本発明を具体的に説明  
するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施  
例により限定されるものではない。

【0092】実施例1、2及び比較例1~3

（スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評  
価）低誘電率膜（SiOC：炭素含有SiO<sub>2</sub>）付きの  
8インチシリコン基板（半径rが4インチの円板状基  
板）を、SiO<sub>2</sub>スラリー溶液に10分間浸漬した。浸  
漬後の基板を超純水で1分間水洗し、マルチスピンナー  
（（株）カイジョー製「KSSP-201」）でスピン  
乾燥させた。その後、レーザー表面検査装置（日立電子  
エンジニアリング社製「LS-5000」）により、基  
板表面に付着した微粒子数を測定し、0.2μm以上の  
SiO<sub>2</sub>粒子が一定数量以上（ただし、上限は1000  
00個）付着していることを確認した。

【0093】表1に示す洗浄液を使用し、上記のマルチ  
スピンナーにより、PVA製のブラシで上記のSiO<sub>2</sub>  
粒子付着基板をブラシスクラブ洗浄し、パーティクルを  
除去した。洗浄液による洗浄は室温で1分間行なった。  
その後、超純水で基板を1分間洗浄した後、スピン乾燥  
し、洗浄済基板を得た。結果を表1に示す。

【0094】

【表1】

(11)

19

20

|       | 洗浄剤成分                          |    |    |     |           |      |           |       |           |       | 付着粒子数<br>0.2 $\mu$ m 以上：<br>個/ウエーハ |      |
|-------|--------------------------------|----|----|-----|-----------|------|-----------|-------|-----------|-------|------------------------------------|------|
|       | 界面活性剤                          |    |    |     |           | アルカリ |           | 錯化剤   |           |       | 洗浄前                                | 洗浄後  |
|       | 構造式                            | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類   | 濃度<br>ppm | 種類    | 濃度<br>ppm |       |                                    |      |
| 実施例 1 | $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$ | 12 | 11 | 1.1 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       |       |                                    | 59   |
| 実施例 2 | $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$ | 12 | 11 | 1.1 | 50        | TMAH | 50        | -     | -         |       |                                    | 65   |
| 比較例 1 | -                              | -  | -  | -   | -         | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | >8000 |                                    | 515  |
| 比較例 2 | $C_{12}H_{25}-ph-SO_3H$        | -  | -  | -   | 40        | TMAH | 70        | EDDHA | 100       |       |                                    | 250  |
| 比較例 3 | 超純水のみ                          |    |    |     |           |      |           |       |           |       |                                    | 2355 |

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間 t：1 分）

測定装置：日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」（エッジカット：40 mm）

洗浄前の基板表面上のパーティクル個数は 8000～100000 [個/0.03 m<sup>2</sup>] である。

洗浄後のパーティクル個数は基板と中心を同じくする半径 0.6 r の円周内での個数である。

【0095】実施例 3～6 及び比較例 4～8

（スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価）まず、実施例 1 と同様に SiO<sub>2</sub> 粒子付着基板を作成した。次いで、表 2 に示す洗浄液を使用し、洗浄時間を 0.5 分間とした以外は、実施例 1 と同様に SiO<sub>2</sub> 粒子付着基板を洗浄し、洗浄済基板を得た。結果を表 2 に示す。

【0096】表 2 中の濡れ性評価は次の方法で行った。\*

\*すなわち、低誘電率膜（SiOC：炭素含有 SiO<sub>2</sub>）

付きのテスト片（2 cm 角）を表 2 に記載の各洗浄液に垂直に漬ける。0.5 分後、テスト片を垂直に引き出し、テスト片の全面積に対する洗浄液が付いた面積の割合で評価した。評価基準は、○：80%以上，△：50%以上 80%未満，×：50%未満とした。

【0097】

【表 2】

|       | 洗浄剤成分  |    |    |     |           |      |           |       |           | 濡れ性 | 付着粒子数<br>0.2 μ m 以上：<br>個／ウエーハ |      |
|-------|--|----|----|-----|-----------|------|-----------|-------|-----------|-----|--------------------------------|------|
|       | 界面活性剤  |    |    |     |           | アルカリ |           | 錯化剤   |           |     | 洗浄前                            | 洗浄後  |
|       | 構造式  | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類   | 濃度<br>ppm | 種類    | 濃度<br>ppm |     |                                |      |
| 実施例 3 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>9</sub> H  | 12 | 9  | 1.3 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ○   | >8000                          | 1321 |
| 実施例 4 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ○   |                                | 1012 |
| 実施例 5 | C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> H | 13 | 10 | 1.3 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ○   |                                | 1123 |
| 実施例 6 | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>13</sub> H | 16 | 13 | 1.2 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ○   |                                | 1524 |
| 比較例 4 | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> H   | 8  | 8  | 1.0 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ×   |                                | 4924 |
| 比較例 5 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>7</sub> H  | 12 | 7  | 1.7 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ×   |                                | 2061 |
| 比較例 6 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>13</sub> H | 12 | 13 | 0.9 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ×   |                                | 1712 |
| 比較例 7 | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>20</sub> H | 16 | 20 | 0.8 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | ○   |                                | 1776 |
| 比較例 8 | C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>20</sub> H | 18 | 20 | 0.9 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | △   |                                | 2926 |

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間 t：0.5 分）

測定装置：日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」（エッジカット：10 mm）

洗浄前の基板表面上のパーティクル個数は 8000～100000 [個/0.03 m<sup>2</sup>] である。

洗浄後のパーティクル個数は基板と中心を同じくする半径 0.9 r の円周内での個数である。

【0098】実施例 7～10

（スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価）低誘電率膜（SiOC：炭素含有 SiO<sub>2</sub>）付きの

8 インチシリコン基板（半径 r が 4 インチの円板状基板）を、0.5 重量%フッ酸で 1 分間表面処理した後、SiO<sub>2</sub> スラリー溶液に 10 分間浸漬した。浸漬後の基

(12)

21

板を超純水で1分間水洗し、マルチスピンナー（株）カイジョー製「KSSP-201」）でスピン乾燥させた。その後、レーザー表面検査装置（日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」）で基板表面に付着した微粒子数を測定し、 $0.11\mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 粒子が一定数量以上（ただし、上限は100000個）付着していることを確認した。

【0099】表3に示す洗浄液を使用し、前述のマルチ \*

22

\*スピンナーにより、PVA製のブラシで上記の $\text{SiO}_2$ 粒子付着基板をブラシスクラブ洗浄し、パーティクルを除去した。洗浄液による洗浄は室温で0.5分間行なった。その後、超純水で基板を1分間洗浄した後、スピン乾燥して、洗浄済基板を得た。結果を表3に示す。

【0100】

【表3】

|        | 洗浄剤成分  |    |    |     |           |      |           |    |           |       |           | 洗浄剤<br>pH | 付着粒子数<br>0.11 μ m以上：<br>個／ウエーハ |     |
|--------|--|----|----|-----|-----------|------|-----------|----|-----------|-------|-----------|-----------|--------------------------------|-----|
|        | 界面活性剤  |    |    |     |           | アルカリ |           | 酸  |           | 錯化剤   |           |           | 洗浄前                            | 洗浄後 |
|        | 構造式  | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類   | 濃度<br>ppm | 種類 | 濃度<br>ppm | 種類    | 濃度<br>ppm |           |                                |     |
| 実施例 7  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 50        | TMAH | 75        | -  | -         | EDDHA | 100       | 10.5      | >20000                         | 838 |
| 実施例 8  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 200       | TMAH | 1000      | -  | -         | EDDHA | 100       | 12        |                                | 792 |
| 実施例 9  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 50        | -    | -         | 酢酸 | 0.45      | -     | -         | 2.5       |                                | 497 |
| 実施例 10 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 200       | -    | -         | 酢酸 | 0.45      | -     | -         | 2.5       |                                | 813 |

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間t：0.5分）

測定装置：日立電子エンジニアリング社製「LS-6600」（エッジカット：10mm）

洗浄前の基板表面上のパーティクル個数は20000～100000 [個/0.03m<sup>2</sup>]である。

洗浄後のパーティクル個数は基板と中心を同じくする半径0.9rの円周内での個数である。

【0101】実施例11、12及び比較例9

（スクラブ式洗浄によるパーティクル汚染の洗浄性評価）先ず、実施例1と同様に $\text{SiO}_2$ 粒子付着基板を作成した。次いで、表4に示す洗浄液を使用し、洗浄時間を0.5分間とした以外は、実施例1と同様に $\text{SiO}_2$  ※

※粒子付着基板を洗浄し、洗浄済基板を得た。結果を表4に示す。

【0102】

【表4】

|        | 洗浄剤成分  |    |    |     |           |      |           | 付着粒子数<br>0.2 μ m 以上：<br>個／ウエーハ |      |
|--------|--|----|----|-----|-----------|------|-----------|--------------------------------|------|
|        | 界面活性剤  |    |    |     |           | 酸    |           | 洗浄前                            | 洗浄後  |
|        | 構造式  | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類   | 濃度<br>wt% |                                |      |
| 実施例 11 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 50        | 酢酸   | 2.25      | >8000                          | 248  |
| 実施例 12 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 50        | クエン酸 | 10        |                                | 290  |
| 比較例 1  | デモール A S   | -  | -  | -   | 10000     | クエン酸 | 10        |                                | 2455 |

デモールAS：β-ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物

洗浄方法：スクラブ式洗浄（洗浄温度：室温，洗浄時間t：0.5分）

測定装置：日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」（エッジカット：40mm）

洗浄前の基板表面上のパーティクル個数は8000～100000 [個/0.03m<sup>2</sup>]である。

洗浄後のパーティクル個数は基板と中心を同じくする半径0.6rの円周内での個数である。

【0103】実施例13及び比較例10

基板表面に厚さ約100nmの熱酸化膜の付いた4インチシリコン基板（半径rが2インチの円板状基板）を大気中に3時間暴露し、気中浮遊物を付着させた。基板表面検査装置（日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」）で測定した結果、基盤には粒径 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクルが1万個以上（ただし、上限は100

000個）付着していた。この基板を50℃に温度制御された表3に記載の各洗浄液に各10分間浸漬処理した後、10分間純水による流水洗浄を行ない、スピンドライヤーにて乾燥した。洗浄処理後の基板上に残存するパーティクル数の測定結果を表5に示す。

【0104】比較例11

実施例13に於いて、洗浄液として、29重量%水酸化

(13)

23

アンモニウム水溶液、50重量%過酸化水素水、超純水を容量比1:4:20にて混合して調製した溶液(APM洗浄液)を使用した以外は、実施例13と同様に行なって評価した。結果を表5に示す。

【0105】比較例11の洗浄液は、洗浄後の付着粒子 \*

24

\*数が比較的少ないが、洗浄液に過酸化水素を含むために、今後の新材料への適用が出来ず、将来的には使用不可能となる。

【0106】

【表5】

|        | 洗浄剤成分  |    |    |     |           |                    |           | 洗浄剤<br>pH | 付着粒子数<br>0.2 μ m 以上 :<br>個 / ウエーハ |      |
|--------|--|----|----|-----|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|------|
|        | 界面活性剤  |    |    |     |           | アルカリ               |           |           | 洗浄前                               | 洗浄後  |
|        | 構造式  | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類                 | 濃度<br>ppm |           |                                   |      |
| 実施例 13 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 25        | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | >10000                            | 756  |
| 比較例 10 | -  | -  | -  | -   | -         | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      |                                   | 1866 |
| 比較例 11 | -  | -  | -  | -   | -         | APM                | 6000      | 10.3      |                                   | 1145 |

APM: 29重量%アンモニア水、30重量%過酸化水素水および純水を容量比1:2:40で混合した溶液  
洗浄温度: 50℃、洗浄時間 t: 10分 (エッジカット: 10mm)

【0107】実施例14及び比較例12~14

自然酸化膜の付いた4インチシリコン基板(半径rが2インチの円板状基板)を0.5重量%HF水溶液に5分間浸漬処理して表面酸化膜を除去した基板を得た。これをSilicon(IV) Nitride粒子(Johnson Matthey社製「Stk#12145」)0.02g/Lが添加され且つ50℃に温度制御された表4に記載の各洗浄液に10分間浸漬処理 ※

※し後、5分間純水による流水洗浄を行ない、スピンドライヤーにて乾燥した。基板表面検査装置(日立電子エンジニアリング社製「LS-5000」)により、洗浄処理後の基板上に残存する粒径0.2  $\mu$ m以上のパーティクルの数を測定した。結果を表6に示す。

【0108】

【表6】

|        | 洗浄液成分  |    |    |     |           |                    |           | 洗浄液<br>pH | 付着粒子数<br>0.2 μ m 以上：<br>個/ウエーハ |
|--------|--|----|----|-----|-----------|--------------------|-----------|-----------|--------------------------------|
|        | 界面活性剤  |    |    |     |           | アルカリ               |           |           |                                |
|        | 構造式  | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類                 | 濃度<br>ppm |           | 浸漬処理後                          |
| 実施例 14 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 25        | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 296                            |
| 比較例 12 | アデカ L-44   | -  | -  | -   | 25        | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 3888                           |
| 比較例 13 | ユニセーフ DC1100   | -  | -  | -   | 25        | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 3208                           |
| 比較例 14 | -  | -  | -  | -   | -         | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | >10000                         |

旭電化工業社製「アデカL-44」: オキシエチレン及びオキシプロピレンのブロック共重合体、分子量2200  
日本油脂社製「ユニセーフDC1100」: オキシエチレン及びオキシブチレンのブロック共重合体、分子量1100  
処理温度: 50℃、処理時間 t: 10分 (エッジカット: 10mm)

【0109】実施例15、比較例15、16

0.5重量%HF水溶液に5分間浸漬処理することにより表面自然酸化膜を除去した4インチシリコン基板(半径rが2インチの円板状基板)を用意した。これを各温度制御された表5に記載の洗浄液に所定時間浸漬処理した後、5分間純水による流水洗浄を行ない、スピンドライヤーにて乾燥した。基板乾燥後、直ちに原子間力顕微鏡(Digital Instruments社製Nano ScopeIIIa)で基板表面のZ軸変位の標準偏差であるRms(nm)を

測定した。結果を表7に示す。

【0110】上記の基板の表面荒れについて目視による評価を行ない。次の結果を得た。すなわち、比較例15及び16の場合は、基板表面に直径約1~10mm程度の無数のクレーター状凹凸と基板表面全体に亘る干涉縞のような表面荒れが観察されたが、実施例15の場合は観察されなかった。

【0111】

【表7】

(14)

25

26

|        | 洗浄液成分  |    |    |     |           |                    |           | 洗浄液<br>pH | 処理温度<br>(℃) | 処理時間<br>(分) | R m s<br>(nm) |
|--------|--|----|----|-----|-----------|--------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|---------------|
|        | 界面活性剤  |    |    |     |           | アルカリ               |           |           |             |             |               |
|        | 構造式  | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類                 | 濃度<br>ppm |           |             |             |               |
| 実施例 15 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 25        | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 50          | 10          | 0.281         |
| 比較例 15 | -  | -  | -  | -   | -         | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 40          | 10          | 4.328         |
| 比較例 16 | -  | -  | -  | -   | -         | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 50          | 10          | 3.074         |

処理温度：40℃又は50℃、処理時間t：10分

【0112】実施例16～19及び比較例17～19  
0.5重量%HF水溶液に5分間浸漬処理することにより表面酸化膜を除去した膜厚約100nmの多結晶ポリシリコンのテスト片を用意した。このテスト片を50℃に温度制御された表6に記載の各洗浄液に10分間浸漬処理した後、5分間純水による流水洗浄を行ない、窒素\*

\*ブローにて乾燥した。多結晶ポリシリコンの膜厚は、光干渉式膜厚測定器（ナノメトリクス社製「ナノスペックL-6100」）で測定した。洗浄処理前後の膜厚測定よりエッチングレートを算出した。結果を表8に示す。

【0113】

【表8】

|        | 洗浄液成分  |    |     |     |           |                    |           | 洗浄液<br>pH | エッチングレート<br>(nm/min) |
|--------|--|----|-----|-----|-----------|--------------------|-----------|-----------|----------------------|
|        | 界面活性剤  |    |     |     |           | アルカリ               |           |           |                      |
|        | 構造式  | m  | n   | m/n | 濃度<br>ppm | 種類                 | 濃度<br>ppm |           |                      |
| 実施例 16 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11  | 1.1 | 5         | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 0.48                 |
| 実施例 17 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11  | 1.1 | 10        | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 0.52                 |
| 実施例 18 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11  | 1.1 | 25        | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 0.43                 |
| 実施例 19 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11  | 1.1 | 100       | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 0.34                 |
| 比較例 17 | -  | -  | -   | -   | -         | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 6.26                 |
| 比較例 18 | PEG 400  | -  | 8.7 | -   | 1000      | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 2.69                 |
| 比較例 19 | ユニオックス M-400   | 1  | 8.4 | 0.1 | 1000      | NH <sub>4</sub> OH | 2800      | 11.3      | 1.91                 |

日本油脂社製「PEG 400」：オキシチレン縮合物，分子量 400

日本油脂社製「ユニオックス M-400」：オキシチレン縮合物のモノメチルエーテル，分子量 400

処理温度：50℃、処理時間t：10分

【0114】実施例20、参考例1

0.3重量%アンモニア水溶液に5分間浸漬処理することにより表面酸化膜を除去した膜厚約100nmのタングステンのテスト片を用意した。このテスト片を、40℃に温度制御された表9に記載の各洗浄液に10分間浸漬処理した後、5分間純水による流水洗浄を行ない、窒素ブローにて乾燥した。タングステンの膜厚は、全反射蛍光X線（Jeoil社製「RIX-3000」）を使用し、反射強度からの換算により導出した。洗浄処理前後の膜厚測定よりエッチングレートを算出した。結果を表9に示す。

【0115】ここで、実施例20と参考例1とを比較して明らかな通り、本発明の洗浄液は、単なるアルカリ水溶液に対して、基板表面のエッチングレートを抑制し、半導体デバイス用基板洗浄液として優れていることが分かる。

【0116】比較例20

実施例20に於いて、洗浄液として、比較例11と同様のAPM洗浄液を使用した以外は、実施例20と同様にこなって評価した。結果を表9に示す。

【0117】

【表9】



(15)

27

28

|        | 洗浄液成分                          |    |    |     |           |          |           | 洗浄液<br>pH | エッチングレート<br>(nm/min) |
|--------|--------------------------------|----|----|-----|-----------|----------|-----------|-----------|----------------------|
|        | 界面活性剤                          |    |    |     |           | アルカリ     |           |           |                      |
|        | 構造式                            | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類       | 濃度<br>ppm |           |                      |
| 実施例 20 | $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{11}H$ | 12 | 11 | 1.1 | 25        | $NH_4OH$ | 2800      | 11.3      | 0.071                |
| 参考例 1  | -                              | -  | -  | -   | -         | $NH_4OH$ | 2800      | 11.3      | 0.080                |
| 比較例 20 | -                              | -  | -  | -   | -         | A P M    | 6000      | 10.4      | >10                  |

APM：29重量%アンモニア水、30重量%過酸化水素水および純水を容量比1：2：40で混合した溶液  
処理温度：40℃、処理時間t：10分

## 【0118】実施例21、比較例21

4インチシリコン基板（半径rが2インチの円板状基板）を、金属イオン（Fe、Cu）を含有したAPM洗浄液に浸漬した。このAPM洗浄液は、29重量%アンモニア水、31重量%過酸化水素水および水を容量比1：1：5で混合し、これに金属含有量がFe（20ppb）、Cu（1ppm）となる様に金属イオン含有水溶液を添加して調製した。浸漬後のシリコン基板を超純水で10分間水洗し、窒素ブローにより乾燥し、金属で汚染されたシリコン基板を得た。

【0119】このシリコン基板上の汚染金属（Fe、Cu）の分析は、汚染されたシリコン基板および洗浄後のシリコン基板共に、次の方法で行なった。すなわち、基\*

\*板表面にある金属を、フッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%を含む水溶液で基板を処理することによって回収し、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）で金属量を測定し、基板表面での金属濃度（atoms/cm<sup>2</sup>）に換算する。

【0120】金属で汚染された上記のシリコン基板の洗浄を、表10に示す洗浄液を使用し、洗浄液温度60℃、洗浄時間10分とし、ディップ式洗浄法により行った。汚染されたシリコン基板の分析結果および洗浄済シリコン基板表面の残留金属（Fe、Cu）を表10に示す。

## 【0121】

【表10】

|                        | 洗浄剤成分  |    |    |     |           |      |           |       |           | 金属除去性<br>濃度 (×10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> ) |           |
|------------------------|--|----|----|-----|-----------|------|-----------|-------|-----------|--|-----------|
|                        | 界面活性剤  |    |    |     |           | アルカリ |           | 錯化剤   |           | F e  | C u       |
|                        | 構造式  | m  | n  | m/n | 濃度<br>ppm | 種類   | 濃度<br>ppm | 種類    | 濃度<br>ppm |  |           |
| 実施例 21                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> H | 12 | 11 | 1.1 | 50        | TMAH | 50        | EDDHA | 100       | 5.2  | <1        |
| 比較例 21                 | -  | -  | -  | -   | -         | TMAH | 50        | -     | -         | 682  | 139       |
| 洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ) |  |    |    |     |           |      |           |       |           | 1000~3000  | 3000~5000 |

洗浄方法：ディップ式洗浄

洗浄温度：60℃、洗浄時間t：10分

【0122】以上の結果から、本発明の洗浄液は、疎水性である低誘電率膜に付着した微粒子（パーティクル）の除去性に優れていることが明らかである。また、水酸化アンモニウム溶液やAPM溶液による従来の洗浄方法に比し、気中浮遊物由来のパーティクル付着物に対しても、より優れた除去性を有していることが判る。

【0123】同様に、系内に微粒子（パーティクル）等が混入しても、本発明の洗浄方法で除去することにより、基板への付着を抑制することが可能となる。更に、従来の洗浄方法と比較し、アルカリ性の洗浄液に於いてもシリコン表面のラフネス（表面あれ）を極めて小さく抑制することが可能であり、ポリシリコンやタングステンへのエッチングによる加工寸法変化などの副作用が殆

ど無く、洗浄性とラフネス抑制および低エッチング性を両立することが可能となる。

【0124】そして、本発明の洗浄液は、過酸化水素などの薬液に対して耐性の低い材料が表面にある半導体デバイス用基板であっても、前工程および後工程の何れにも使用可能な、優れた洗浄効果を奏する洗浄液であることが明白である。

## 【0125】

【発明の効果】本発明の洗浄液によれば、シリコン等の半導体材料、窒化シリコン、酸化シリコン、ガラス、低誘電率材料などの絶縁材料、遷移金属または遷移金属化合物などを表面の一部あるいは全面に有する半導体デバイス用基板に於いて、基板表面に付着した微粒子（パー

(16)

29

ティクル)、有機汚染、金属汚染を洗浄により効果的に除去し、系内に微粒子などが混入した際にも付着抑制が可能である。特に、薬液をはじき易い疎水性の低誘電率材料の濡れ性を良くし、洗浄性に優れている。また、アルカリ性洗浄液に於いても、洗浄性に加え、シリコン表

30

面のラフネス抑制および低エッチング性を両立することが可能であり、半導体デバイス、ディスプレイデバイス等の製造工程における汚染洗浄用などの表面処理方法として、工業的に非常に有用である。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

タームコード(参考)

C 1 1 D 3/04  
3/20  
3/30  
3/34

C 1 1 D 3/04  
3/20  
3/30  
3/34

(72) 発明者 森永 均

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4H003 AC07 BA12 DA15 DC04 EA23  
EB08 EB13 EB19 EB22 ED02  
FA07 FA28